

(54) VISCOSITY-REDUCING AGENT FOR COAL-WATER SLURRY HAVING HIGH CONCENTRATION

(11) 1-101395 (A) (43) 19.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-260268 (22) 15.10.1987
 (71) DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD (72) AKIHIRO NAKA(1)
 (51) Int. Cl. C10L1/32, B01F17/42, B65G53/30

AF

PURPOSE: To obtain the aimed viscosity-reducing agent containing semiesterified product (salt) of polyether obtained by reacting a specific polyether compound with an esterifying agent, improved in fluidity and stability of coal-water slurry and enabling transportation of the slurry by a pump.

CONSTITUTION: The aimed viscosity-reducing agent containing a semiesterified product (salt) of polyether obtained by reacting (A) polyether compound having 4,000~600,000mol.wt. obtained by adding an alkylene oxide containing ≥ 30 wt.% ethylene oxide to a compound having active hydrogen with (B) an esterifying agent such as succinic acid or phthalic acid having 0.1~2.0 equivalent (preferably 0.5~1.0 equivalent) based on the terminal hydroxyl groups of the component A. In the above-mentioned viscosity-reducing agent, addition amount of 0.01~5.0% (preferably 0.03~2.0%) based on the coal-water slurry is effective.

(54) COLD ROLLING OIL FOR STEEL PLATE

(11) 1-101396 (A) (43) 19.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-258249 (22) 15.10.1987
 (71) NIPPON STEEL CORP(1) (72) KEIICHI TANIGAWA(1)
 (51) Int. Cl. C10M159/12, C10M105/34, C10M109/02, (C10M159/12, C10M159:02, C10M129:18, C10M129:32, C10M129:40)(C10M109/02, C10M109:00, C10M105:18, C10M105:24), C10N30:00, C10N40:24

PURPOSE: To obtain the titled rolling oil having both of high lubricating properties and high mill clean property, by blending a rosin based compound with an esterified product of an ethylene oxide-added alcohol and a fatty acid.

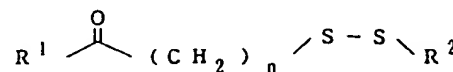
CONSTITUTION: The aimed rolling oil obtained by blending (A) rosin, disproportionated rosin, hydrogenated rosin or polymerizable rosin (e.g. tall rosin, gum rosin or wood rosin) with (B) ≥ 5 wt.% (preferably ≥ 20 wt.%) of one or more kinds of esterified products of (i) an alcohol added by ethylene oxide and/or propylene oxide, preferably of about ≤ 3 mol. with (ii) ≥ 6 C (preferably ≤ 30 C) fatty acid.

(54) PERFUME COMPOSITION

(11) 1-101397 (A) (43) 19.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-258303 (22) 15.10.1987
 (71) OGAWA KORYO K.K. (72) HIDEKI MASUDA(5)
 (51) Int. Cl. C11B9/00, A23L1/226, A61K7/46, A61L9/01

PURPOSE: To obtain a perfume composition containing a specific disulfide derivative, having high durability and diffusing properties and well as both of onion-like sweetness and green smell and suitable as a raw material for food, cosmetic or interior aromatic.

CONSTITUTION: The aimed composition containing about 0.01~20wt.% (especially preferably 0.1~10wt.%) one or more kind of disulfide derivative (e.g. 1-ethyldithio-2-propanone, 1-butyldithio-2-propanone or 1-methyldithio-2-butanone) expressed by the formula (R^1 and R^2 are preferably 1~4C low alkyl or lower alkenyl; n is 1~5). The above-mentioned sulfide derivative can be produced by reacting a mercaptan derivative with an alkylsulfenyl halide or alkenylsulfenyl halide in an inert solvent in the presence of a tert. amine.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-101397

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月19日

C 11 B 9/00
A 23 L 1/226
A 61 K 7/46

3 4 1

7229-4H
D-6946-4B
7306-4C

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 香料組成物

⑯ 特 願 昭62-258303

⑰ 出 願 昭62(1987)10月15日

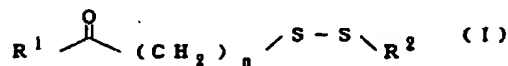
⑱ 発 明 者 増 田 秀 樹 東京都北区赤羽西6丁目32番9号 小川香料株式会社総合
研究所内
⑱ 発 明 者 菊 入 ひ ろ み 東京都北区赤羽西6丁目32番9号 小川香料株式会社総合
研究所内
⑱ 発 明 者 中 村 修 一 東京都北区赤羽西6丁目32番9号 小川香料株式会社総合
研究所内
⑱ 発 明 者 岸 野 克 己 東京都北区赤羽西6丁目32番9号 小川香料株式会社総合
研究所内
⑲ 出 願 人 小川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目1番11号
⑳ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 香 料 組 成 物

2. 特許請求の範囲

式(1)



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して低級アルキル基または低級アルケニル基を示し、 n は1ないし9の整数を示す。) で表わされるジスルフィド誘導体の1種または2種以上を含有することを特徴とする香料組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はジスルフィド誘導体を含有する香料組成物に関する。

このジスルフィド誘導体は、オニオン様の甘さとグリーンな香味を有しており、食品、化粧品、室内芳香剤の香料素材として有用である。

【従来の技術およびその問題点】

オニオンなどの野菜等に含まれるジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド等は、強いにおいを有し、拡散性もあるため、従来より食品、化粧品等の香料として広く使用されている。

しかし、揮発性が高く、持続性が乏しいという欠点がある。

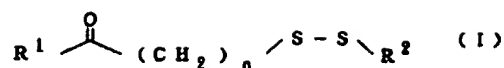
そこで本発明者らは、上記化合物に代わる新規化合物を含有する香料組成物を得べく鋭意研究を重ねた結果、ゴマ油の水蒸気蒸留抽出物より分離したジスルフィド誘導体が、前記従来のジスルフィドに比べて持続性と拡散性が高く、しかもそれらと同様のオニオン様の甘さとグリーンな香味を併せ持つことを知り本発明を完成させた。

【問題点を解決するための手段】

上記目的は下記構成を有する本発明によって達成される。

(以下余白)

1) 式 (I)



〔式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して低級アルキル基または低級アルケニル基を示し、 n は1ないし5の整数を示す。〕で表わされるジスルフィド誘導体の1種または2種以上を含有することを特徴とする香料組成物。

上記式 (I) において、 R^1 及び R^2 は各々独立して直鎖状または分枝鎖状のアルキル基またはアルケニル基を示す。アルキル基は例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチルのような炭素数1~4個の低級アルキル基が好ましい。アルケニル基は例えばビニル、プロベニル、イソプロベニル、ブテニルのような炭素数1~4個の低級アルケニル基が好ましい。

本発明において使用される式 (I) のジスルフィド誘導体の具体例としては、1-メチルジチオ・2-プロパノン、1-エチルジチオ・2-ブ

ロパノン、1-プロピルジチオ・2-プロパノン、1-ブチルジチオ・2-プロパノン、1-メチルジチオ・2-ブタノン等が示される。

式 (I) のジスルフィド化合物は、以下のようにして製造することができる。

不活性溶媒中、三級アミンの存在下式 (II)



〔式中、 R^1 および n は前述したものと同一意義を有する〕

で表わされるメルカプタン誘導体を

式 (III)



〔式中、 R^2 は前述したものと同一意義を有し、 X はハロゲン原子を示す。〕

で表わされるアルキルスルフェニルハライドまたはアルケニルスルフェニルハライドと反応させることにより製造することができる。

上記化合物 (II) および (III) の製造法はそれぞれ Nonatsh. 78 32, (1948) および J. Am.

Ches. Soc. 90, 2075 (1968) に記載されている。

ジスルフィド誘導体 (I) は、香料に添加することによってオニオン様の甘さとグリーンな香味を付加することができる。

本発明の香料組成物は、上記ジスルフィド誘導体 (I) の1種または2種以上を含有するものであり、ジスルフィド誘導体 (I) の含有量は、香料組成物中に約0.01~20重量%であり、特に約0.1~10重量%が好ましい。

以下参考例および実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

参考例 1

1-メチルジチオ・2-プロパン

アセトニルメルカプタン 8.2g を塩化メチレン 80ml に溶解し、メチルスルフェニルクロライド (ジメチルジスルフィド 9.8g 及び塩化スルフル 9.8g により合成) と、ピリジン 4ml を加えた。重量で約20時間攪拌した後、反応液に希塩酸溶液を加え塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶

媒を留去し、得られた粗油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、1-メチルジチオ・2-プロパノン 2.8g が得られた。収率55%。

$I R$ (neat): 2980, 2900, 1700, 1410, 1390, 1350, 1325, 1300, 1270, 1250, 1145, 1130, 1000, 980, 950, 850, 780, 740, 680 cm^{-1}

$^1 H$ NMR ($CDCl_3$) δ :

2.33 (3H, s, $-\text{COCCH}_3$)

2.45 (3H, s, $-\text{SCH}_3$)

3.51 (2H, s, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SCH}_3$)

$^{13} C$ NMR ($CDCl_3$) δ :

22.7, 28.2, 48.3, 202.4

MS (m/z): 138 (8), 137 (7), 136

(M^+ , 98), 94(12), 93(30), 91(18),

79(9), 81(8), 47(8), 46(8),

45(17), 44(5), 43(100)

(以下余白)

特開平1-101397(3)

参考例 2

1-エチルジチオ-2-プロパノン

アセトニルメルカプタン0.85gをクロロホルム10mlに溶解し、エチルスルフェニルクロライド(ジエチルジスフィド0.95gと塩化スルフリル1.05gより合成)とトリエチルアミン1mlを加えた。0℃で約20時間攪拌した後、反応液に希塩酸溶液を加え塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を水洗し無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し得られた粗油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ1-エチルジチオ-2-プロパノン0.17gが得られた。収率28%。

IR(neat): 2950、2910、2850、1700、1440、
1415、1390、1365、1350、1270、
1250、1225、1145、1045、990、
980、960、755 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3) δ :
1.32 (3H, t, J=7Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

水洗し無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、得られた粗油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ1-プロピルジチオ-2-プロパノン1.65gが得られた。収率32%。

IR(neat): 2960、2930、2880、1710、1455、
1410、1390、1375、1355、1290、1270、
1230、1145、1125、1085、1050、1000、
980、890、825、780、730 cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl_3) δ :
1.00 (3H, t, J=7Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.71 (2H, hexatet, J=7Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
2.32 (3H, s, $-\text{COCH}_3$)
2.73 (2H, t, J=7Hz, $-\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$)
3.47 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{SSC}_3\text{H}_7$)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ :
18.0、22.4、28.3、40.8、48.9、
202.7

MS (m/z):
166(9)、165(9)、164(M^+ , 100)、124(8)、

2.30 (3H, s, $-\text{COCH}_3$)

2.75 (2H, q, J=7Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

3.47 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{SSC}_3\text{H}_7$)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ :

14.2、28.8、32.7、49.8、202.8

MS (m/z): 152(7)、151(8)、150 (M^+ , 74)、
108(4)、107(18)、105(8)、
93(9)、90(8)、81(4)、
80(4)、79(30)、62(5)、
61(7)、60(4)、59(4)、
58(6)、45(5)、43(100)、
40(8)

参考例 3

1-プロピルジチオ-2-プロパノン

アセトニルメルカプタン 2.9gを塩化メチレン30mlに溶解し、プロピルスルフェニルクロライド(ジプロピルジスフィド10.8gと塩化スルフリル9.8gより合成)とピリジン2mlを加えた。室温で約20時間攪拌した後、反応液に希塩酸溶液を加え塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を

122(38)、121(3)、119(4)、107(4)、
106(3)、89(3)、80(5)、79(18)、
77(8)、76(4)、75(4)、74(10)、
73(30)、59(4)、58(29)、47(4)、
44(4)、43(100)、42(4)、41(21)

参考例 4

1-ブチルジチオ-2-プロパノン

アセトニルメルカプタン2.9gを四塩化炭素30mlに溶解し、ブチルスルフェニルクロライド(ジブチルスルフェニルクロライド11.5gと塩化スルフリル8.6gより合成)とコリジン2mlを加えた。40℃で約10時間攪拌した後反応液に希塩酸溶液を加え塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、得られた粗油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、1-ブチルジチオ-2-プロパノン3.5gが得られた。収率81%。

IR(neat): 2960、2930、2875、1710、1460、
1380、1330、1280、1230、1150、1130、

1100、980、810 cm^{-1}
 ^1H NMR (CDCl_3) δ :
 0.8-1.1 (3H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 1.2-1.9 (4H, m, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$)
 2.32 (3H, s, $-\text{COCH}_3$)
 2.75 (2H, t, $J=7\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_7$)
 3.48 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{SSC}_4\text{H}_9$)
 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ :
 13.6、21.7、28.8、31.2、38.4、48.9、
 202.7
 MS (m/z):
 180(9)、179(11)、178(100)、133(8)、
 124(6)、123(4)、122(71)、121(4)、
 120(4)、98(5)、90(5)、89(5)、
 88(16)、87(30)、80(4)、79(10)、
 61(3)、59(4)、58(42)、57(41)、
 56(7)、55(9)、47(6)、44(3)、
 43(85)、41(84)

(以下余白)

^1H NMR (CDCl_3) δ :
 1.12 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 2.44 (3H, s, $-\text{SCH}_3$)
 2.66 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 3.51 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{SSCH}_3$)
 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ :
 7.9、22.9、34.5、47.3、205.8
 MS (m/z):
 152(9)、151(9)、150(M^+ , 92)、105(18)、
 94(11)、93(28)、79(7)、67(100)、
 47(4)、46(3)、45(18)

実施例 1)

1-メチルジチオ-2-プロパノンを人工ゴマ
 フレーバーに添加することにより甘いコク味を
 持った焙焼香の広がりを持ち、一層ゴマ様になり、
 天然のゴマ独特のフレーバーを一層強く想起させ
 た。この香料組成物の成分を第1表に示す。

(以下余白)

参考例 5

1-メチルジチオ-2-ブタノン

1-メルカプト-2-ブタノン(1-プロモ-
 2-ブタン1.8 gと70%水酸化ナトリウム0.96 g
 より合成)を塩化メチレン20mlに溶解し、メチル
 スルフェニルクロライド(ジメチルジスルフィド
 2.8 gと塩化スルフルル4.2 gより合成)とピリ
 ジン1mlを加えた。室温で約20時間攪拌した後反
 応液に希塩酸溶液を加え、塩化メチレンで抽出し
 た。塩化メチレン層を水洗し、無水硫酸ナトリウ
 ムで乾燥した後、溶液を留去し得られた粗油をシ
 リカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し
 たところ、1-メチルジチオ-2-ブタノン100
 mgが得られた。収率6%。

IR (neat): 2980、2950、2920、1710、1460、
 1410、1400、1380、1350、1310、1280、
 1190、1150、1100、1060、1030、990、
 950 cm^{-1}

(以下余白)

第 1 表

(成 分)	(重量部)
フルフリル アルコール	80
フル フ ラ ー ル	40
ピ リ ジ ン	80
2-アセチルピロール	20
メーブルラクトン	20
2,4-デカジエナール	20
グ ア ヤ コ ー ル	60
ベンジルメルカプタン	10
トリメチルピラジン	5
ジメチルスルフィド	5
2,8-ジメチルピラジン	10
フルフリル メルカプタン	0.05
植 物 油	724.95
1-メチルジチオ-2-プロパノン	5
計	1000

実施例 2)

1-メチルジチオ-2-ブタノンを含む第2表

に示された香料組成物を植物油に溶かし、0.1% 溶液としたのちその0.5gを第3表に示す組成のスープ末4gに添加した。

第 2 表

(成 分)	(重量部)
4-メチル-5-β-ヒドロキシ エチルチアゾール	100
フルフラール	40
2,4-デカジエナール	40
アセトイン	85
n-ヘキサナール	20
2,4-ノナジエナール	10
メチオナール	15
2-ノネノール	5
ベンズアルデヒド	8
δ-ドデカラクトン	2
1-メチルジチオ-2-ブタノン	100
99% エタノール	680
計	1080

第 4 表

(成 分)	(重量部)
ベルガモットオイルベルガブチンフリー	80
シス-3-ヘキセニルアセテート10%	5
リナロール	100
テルピネオール	80
スチラリルアセテート	20
シトロネロール	200
ゼラニウムブルボン	15
ゲラニオール	50
ローズP	250
リリアール	150
ヘリオトロピン	10
ヘデイオン	40
フェニルアセトアルデヒドDMA	10
アントラニル酸メチル	10
シクロペンタデカノリド	20
1-メチルジチオ-2-プロパノン10%	10
計	1000

第 3 表

(成 分)	(重量部)
食 塩 (微粉末)	88
モノソジウムグルタメート (MSG)	22
植物たん白加水分解物	18
烏 油	18
砂 糖	5
乾 麹 パセリ	0.5
白コショウ粉末	0.2
ウ コ ン 粉	0.8

得られた混合物を200ccの沸騰水に添加すると、甘いオニオン風味を有する良好な肉汁感をもつスープが得られた。

実施例 3

1-メチルジチオ-2-プロパノンをヒヤシンス的要素をもつフローラル系統の香料に添加することにより、極めて強いグリーンノートを有する優れた香料組成物が得られた。この香料組成物の成分を第4表に示す。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、前記ジスルフィド誘導体(1)を含有する香料組成物が提供される。

前記ジスルフィド誘導体(1)は、オニオン様の甘さとグリーンな香味を有している。これをスープ香料組成物に添加すると甘いオニオン風味を有する香料組成物が得られ、ヒヤシンス的要素を有するフローラル系統の香料に添加すると強いグリーンノートを有する香料組成物が得られる。

また人工ゴマフレーバーに添加するとゴマ独特の香味がより増大し、一層ゴマ様の香料組成物が得られる。

なお、本発明の香料組成物中に含まれるジスルフィド誘導体は、従来より使用されていた同様の香氣を有するジスルフィドよりも持続性及び拡散性が優れている。

特許出願人 小川香料株式会社

代 理 人 弁理士 高 木 千 嘉

(外2名)

第1頁の続き

④Int. Cl.⁴

A 61 L 9/01

識別記号

庁内整理番号

Q-6779-4C

⑦発 明 者 夫 戸 義 明 東京都北区赤羽西6丁目32番9号 小川香料株式会社総合
研究所内

⑦発 明 者 三 原 智 東京都北区赤羽西6丁目32番9号 小川香料株式会社総合
研究所内